

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. Я. БЕРЕСТНЕВА, Т. А. КОРЕЦКАЯ и член-корреспондент
АН СССР В. А. КАРГИН

О СТРУКТУРЕ ЗОЛЕЙ V_2O_5

Одним из основных вопросов коллоидной химии является выяснение причин устойчивости гидрофобных коллоидов. Современные исследователи рассматривают стабильность коллоидов и ее изменение в процессе коагуляции как результат сложения сил притяжения и отталкивания. При этом, независимо от природы этих сил, обычно принималось допущение об однородной поверхности частиц, а следовательно, и о равномерном распределении сил, действующих на поверхности коллоидной частицы.

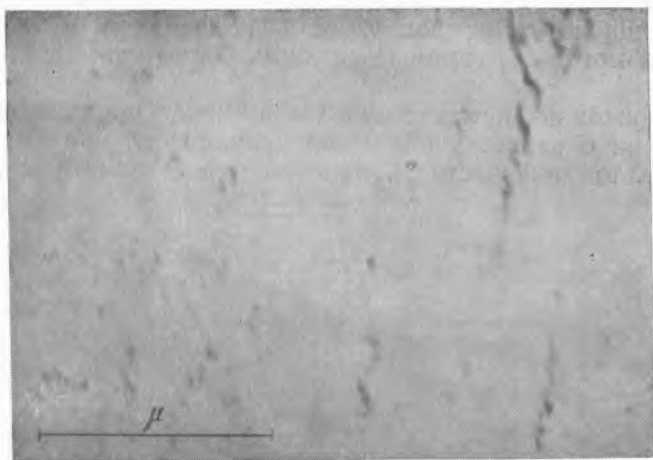


Рис. 1

При однородной поверхности слипание частиц равновероятно для любого участка поверхности, и следовательно, агрегаты частиц должны представлять беспорядочные и более или менее компактные образования.

Однако с этой точки зрения остается совершенно непонятным образование студней при коагуляции гидрофобных коллоидов, особенно в тех случаях, когда содержание сухого вещества в студне мало. Известен ряд случаев, когда объем коллоидных частиц не превышает 0,1%, и возникает вопрос, как должен распределяться в пространстве 1 мл вещества так, чтобы создать сплошную структуру в объеме 1 литра.

Очевидно, это может осуществиться лишь в том случае, когда частицы образуют при коагуляции длинные нити (или пленки), пере-

плетение которых и создает сплошную структуру. Образование же нитей может иметь место лишь в том случае, когда на поверхности частиц содержится лишь небольшое число „активных“ центров (в случае нитей — два на частице), по которым идет агрегация.

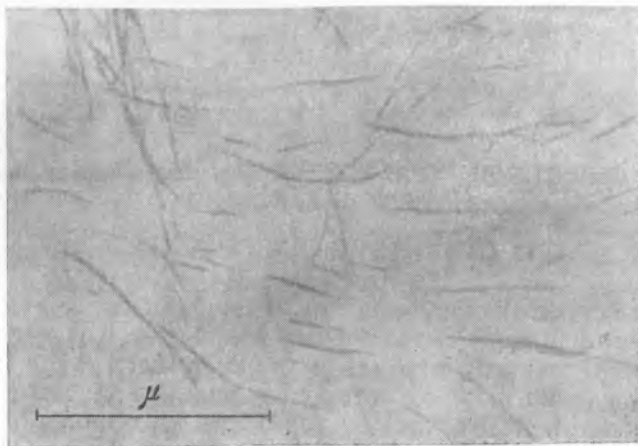


Рис. 2

Образование нитей нельзя объяснить равномерным распределением сил притяжения по всей поверхности коллоидной частицы, ибо при этом условии могут образовываться лишь более или менее компактные агрегаты.

Поэтому основная предпосылка теорий коагуляции, построенная на предположении о равномерном распределении сил притяжения по поверхности коллоидной частицы, нам кажется сомнительной.

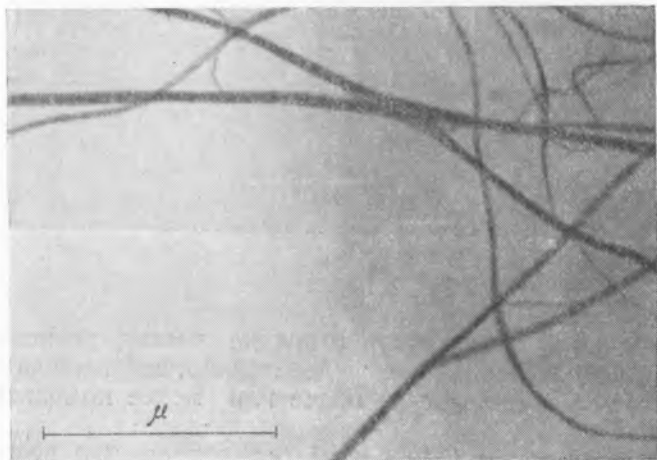


Рис. 3

Образование сетчатых структур при старении или коагуляции зелей можно наиболее наглядно показать, изучая картину образования, старения и коагуляции зелей при помощи электронного микроскопа. Поэтому мы предприняли изучение поведения золь V_2O_5 электроно-микроскопическим путем.

Кетеляр (1), исследуя рентгенографически структуру золей, нашел, что коллоидные частицы золя V_2O_5 2-недельной давности имеют следующее соотношение осей:

$$a = 15 - 20 \text{ \AA}, b < 10 \text{ \AA} \text{ и } c = 150 \text{ \AA}.$$

Ультрамикроскопические наблюдения, проведенные Гесснером (2), показали, что видимые вначале агрегаты исчезают вследствие диспергирования золя. Через 6—12 месяцев после приготовления золя Гесснер наблюдал палочкообразные частицы, длина которых достигает нескольких микрон.

Таким образом, как рентгенографические, так и ультрамикроскопические данные давали картину иглообразного или палочкообразного строения золей V_2O_5 . Наиболее наглядно картина строения золей V_2O_5 видна на снимках при помощи электронного микроскопа.

Золи V_2O_5 готовились по Бильтцу (3) прибавлением HCl в NH_4VO_3 с последующим промыванием на фильтре до тех пор, пока фильтрат из светложелтого не становился красным. После этого осадок

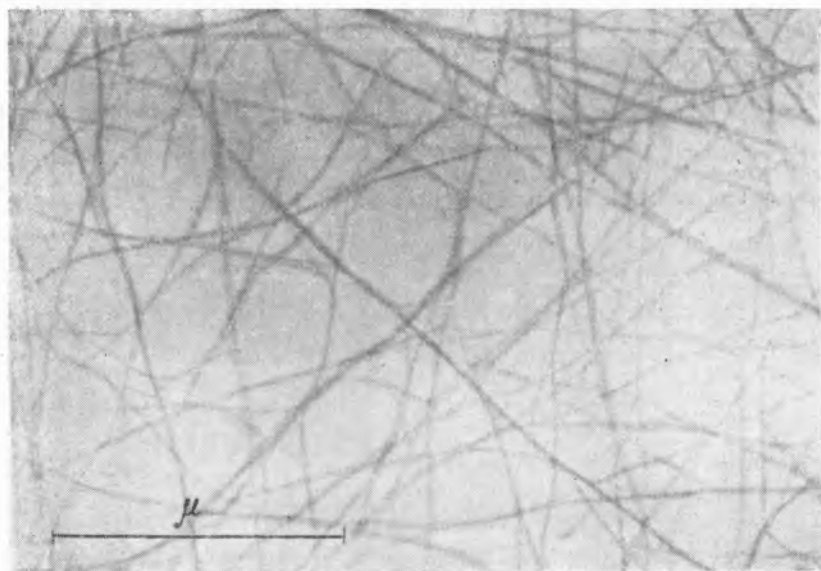


Рис. 4

переносился в колбу и разбавлялся бидистиллятом до нужной концентрации, затем диализовался в коллоидных мешочках.

Золь наносился на диафрагму-объектоноситель через определенные промежутки времени с тем, чтобы проследить изменения структуры золя в процессе старения. На диафрагму сначала наносилась коллоксилиновая пленка, затем из микропипетки наносилась капля разбавленного золя.

Исследования проводились при прямом электроно-оптическом увеличении 15 000—18 000. На рис. 1—4 (увеличение на рис. 1—3 фототехнически доведено до 35—40 000 и на рис. 4 до 45—50 000) показаны последовательные стадии агрегации коллоидных частиц в золе V_2O_5 . Как видно из снимков, в золе V_2O_5 вначале содержатся отдельные частицы и небольшие агрегаты, которые растут линейно, образуя тонкие длинные нити, переплетение которых в дальнейшем создает сплошную сетку. При этом поражает длина нитей и отсутствие или малое число разветвлений.

Несомненно, что подобные цепи могут образоваться лишь в том случае, когда частицы способны агрегироваться лишь в двух точках. Из этого следует, что силы притяжения не распределены равномерно по всей поверхности коллоидной частицы V_2O_5 , а на ней имеются отдельные „активные“ центры, по которым происходит слипание частиц.

В случае золей V_2O_5 подобную „бифункциональность“ частиц было бы естественно связать с резкой асимметрией самих частиц, как это ранее сделано для глины П. А. Ребиндером ⁽⁴⁾ и Н. Н. Серб-Сербиной ⁽⁵⁾.

Однако даже на электрономикроскопических снимках золей золота ⁽⁶⁾, частицы которого достаточно симметричны, можно наблюдать отчетливые образования цепочек. Кроме того, мы знаем очень много случаев образования гелей с малым содержанием сухого вещества, что возможно также лишь в случае возникновения нитей.

Все это указывает, что одна из основных предпосылок существующих теорий стабильности — предположение об однородности поверхности частиц — является слишком грубым допущением.

Поступило
30 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. A. Ketelaar, *Nature*, **137**, 316 (1936). ² H. Gessner, *Koll. Chem. Beih.*, **19**, 213 (1924). ³ W. Biltz, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **37**, 1098 (1906).
⁴ П. А. Ребиндер, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидн. растворов, изд. АН СССР, **1**, 361 (1941). ⁵ Н. Н. Серб-Сербина, там же, **1**, 381 (1941).
⁶ V. v. Borries u. G. A. Kausche, *Koll. Z.*, **90**, 132 (1940).